

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Satoshi KIKUCHI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: CLEANING PROCESS FOR SUBSTRATE SURFACE

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS

WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-135881	May 09, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

OLD S.N.J  
552916/09  
05/02/03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
in this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 5月 9日

願 番 号  
Application Number:

特願2000-135881

願 人  
Applicant(s):

エム・エフエスアイ株式会社

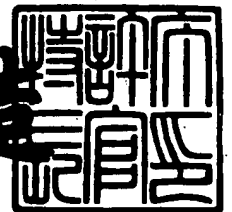
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2001年 4月13日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3030862

【書類名】 特許願

【整理番号】 M002

【提出日】 平成12年 5月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 33/12  
H03C 15/00  
H01L 21/306  
H01L 21/302

【発明の名称】 基板表面の処理方法、半導体素子向け基板表面の処理方法

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市芳賀 5 3 1 1 エム・エフエスアイ株式会社 岡山技術センター内

【氏名】 菊地 哲

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市芳賀 5 3 1 1 エム・エフエスアイ株式会社 岡山技術センター内

【氏名】 松野 幸作

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市芳賀 5 3 1 1 エム・エフエスアイ株式会社 岡山技術センター内

【氏名】 渡津 はるる

【特許出願人】

【識別番号】 597140523

【氏名又は名称】 エム・エフエスアイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【選任した代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 052917

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0001136

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 基板表面の処理方法、半導体素子向け基板表面の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 同一の基板上に、必要とする高密度な膜と該膜と比較して低密度の必要でない膜とが混在している基板表面への処理方法において、無水フッ化水素ガス及び少なくとも室温以上に加熱された不活性ガスを共存させたガス状雰囲気で行うことによって、上記の高密度な膜を許容範囲を超えて損なうことなく、且つ、少なくとも 1 つ以上の上記低密度な膜を選択的に除去することを特徴とする基板表面の処理方法。

【請求項 2】 更に、低密度な膜上或いは膜中に不純物質を移行させることで、該不純物質を低密度な膜と共に除去する請求項 1 に記載の基板表面の処理方法。

【請求項 3】 ガス状雰囲気に、更に水蒸気を添加する請求項 1 又は 2 に記載の基板表面の処理方法。

【請求項 4】 同一の基板上に、高密度な膜として熱酸化膜が、且つ、低密度な膜としてベアシリコン上に形成された自然酸化膜或いは薬液により形成されたケミカル酸化膜が夫々存在している請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の基板表面の処理方法。

【請求項 5】 基板が、半導体素子用のものである請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の基板表面の処理方法。

【請求項 6】 半導体素子における構造の少なくとも 1 部を形成する場合に用い、高密度な膜で構成されている半導体素子に必要な所望の構造と該構造の下地たる膜とを許容範囲を超えて損なうことなく、且つ、少なくとも 1 つ以上の低密度な膜を選択的に除去する請求項 5 に記載の基板表面の処理方法。

【請求項 7】 ガス状雰囲気が、室温と 200℃の間の温度に維持される請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の基板表面の処理方法。

【請求項 8】 ガス状雰囲気が、室温と 100℃の間の温度に維持される請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の基板表面の処理方法。

【請求項 9】 基板の表面温度が 3 0℃～5 0℃の間の温度に維持される請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の基板表面の処理方法。

【請求項 1 0】 ガス状雰囲気を構成する気体が、4 0～6 0 L／min の流速を有する請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の基板表面の処理方法。

【請求項 1 1】 ガス状雰囲気中に含有される無水フッ化水素のガス濃度が、1 容積％～3 容積％の範囲内にある請求項 1～1 0 のいずれか 1 項に記載の基板表面の処理方法。

【請求項 1 2】 ガス状雰囲気中に含有される無水フッ化水素のガス濃度が、1. 5 容積％～2 容積％の範囲内にある請求項 1～1 0 のいずれか 1 項に記載の基板表面の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、半導体素子形成用の基板等に素子構造を製造する際に用いることのできる、基板上に形成された必要でない酸化膜や最表面上に付着した不純物質を、基板上に形成されている必要とする所望の熱酸化膜や素子構造を損なうことなく選択的に除去することのできる基板表面の処理方法、更には、半導体素子向け基板表面の処理方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ソース、ドレイン、ゲートの各要素を有する微細な電気回路は、高純度の Si を基板として用いる MOS（金属酸化物—シリコン）型半導体素子に代表されるように、ゲート部の絶縁材に SiO<sub>2</sub>膜を用いる場合がある。かかるゲート酸化膜と称する薄膜を形成する過程で特に重要なことは、均一且つ一様な高品質な物質（SiO<sub>2</sub>）で形成させることであり、このことは、特に微細な素子を形成するにあたっては、製品歩留まりを左右する重要な工程の一つとなる。

【0 0 0 3】

近年、ゲート部の形成は低温化する傾向にあり、例えば、Si 基板を用いる場合においては、8 0 0℃～1 1 0 0℃程度の温度で、窒素と少量の酸素を含んだ

雰囲気下で金属シリコンを熱酸化することによってゲート酸化膜である高品質  $\text{SiO}_2$  を形成している。かかるゲート部の形成にあたっては、上記したように、均一且つ一様な膜を形成することが重要となる。このためには、金属や有機物を主たる成分とする不純物や、製造環境に浮遊する微細な粒子や、又、 $\text{Si}$  表面に形成される望まぬ酸化膜（自然酸化膜）等といった、素子に不要な阻害要因が除去された極めて清浄な基板表面が与えられなければならない。

#### 【 0 0 0 4 】

このために、ゲート部の形成前には、必ず表面処理を兼ねた洗浄処理が施されている。そして、この場合には、金属不純物、有機物、微細な浮遊粒子や素子形成過程において生ずる粒子（機械的、人為的を問わず生ずる粒子一般も含む、以下、パーティクルと総称する）、更には、製造雰囲気中に含まれる酸素のような酸化性を有する気体によって基板自身が望まぬ酸化をさせられる結果生ずる不要な酸化膜（薬液中、処理ガスによる酸化で生ずる物も含む）を選択的に除去する目的で、機能の異なる種々の薬液が使用され、これら薬液を目的に応じて組み合わせ湿式処理することが行なわれている。これを一般に炉前洗浄と称し、上記の洗浄方法を RCA 洗浄と称する場合もある。

#### 【 0 0 0 5 】

しかし、湿式処理する場合には、基板の最表面上の不純物を除去するのに濃厚で高温の薬液が多量に用いられるため、処理後の薬液リンスに必要な多量の水の廃液処理の問題が生じる。更に、年々微細化が進む電気回路の微細な素子構造に対して、上記湿式処理では、各種薬液が、濡れ性の問題から微細な素子構造の間に十分に入り込みきらず、充分な表面処理を兼ねた洗浄処理が行なわれ難いという問題もある。

#### 【 0 0 0 6 】

例えば、半導体素子において、電気容量を保持する目的で形成される微細なコンデンサ部をキャパシターと称する場合があるが、このキャパシターにおいては、非常に大きい電気容量を有する材料を用いる等の材料変更がされない限り、素子自体の微細化に伴って容積を縮小化する傾向にある。容積の減少は、換言すれば所望の電気容量を保持し難くなることを意味するため、これを回避し、所望の

電気容量を確保する目的で、複雑な構造、円筒形や羽をたくさん有したもの、若しくは深い溝といった構造を作り込んで素子を形成し、表面積を増大させることが行なわれる。

## 【 0 0 0 7 】

この様な複雑な構造を形成する場合には、必要な所望の構造部分と不要な部分を選択的にエッチングできる技術が求められる。この場合に、基板に対して湿式処理を行なうと下記のような問題が生じる。即ち、湿式処理においては、フッ酸を含んだ薬液で処理することが既に公知となっているが、一般的に、湿式処理方法では、基板全体を薬液に浸漬或いは薬液を吹き付ける等の処理をせねばならず、薬液の濃度や成分等の態様によらず、損われるべきではない熱酸化膜や他の膜と比して高密度な膜と、自然酸化膜やCVD（化学的気相膜堆積法）法で形成される多孔質な酸化膜といった熱酸化膜と比して低密度な膜とが、区別なく一様に処理されてしまうことが問題となる。従って、特に、上記したような選択性が要求されるような素子構造を有する、或いは、形成するような状況にある基板の処理においては、湿式処理による方法は不向きである。

## 【 0 0 0 8 】

これに対し、気相中で行なう乾式処理が知られており、かかる方法によれば、濡れ性の関係で湿式処理で使用する薬液が入り込み難い微細な素子構造に対しても容易に目的を達することができ、しかも、基板上に形成された所望の構造を有する必要部分と、不純物や自然酸化膜等の不要な部分に対して選択的に作用する処理を行なうことが可能である。例えば、特公平6-26206号公報には、種々の反応ガスで処理した膜又は層を制御可能に除去することのできる基板の気相エッチング又はクリーニング法が提案されている。又、特開平2-197123号公報には、不活性ガスで処理することで、ウエハの表側と裏側の酸化物のエッチングを制御し、ウエハのエッチングしたい部分だけでエッチングを選択的に行なう乾式処理方法が提案されている。更に、例えば、特開平8-319200号公報では、反応性ガスと不活性ガスとを処理系内に交互に導入することによって、選択性を高める手法が開示されている。

## 【 0 0 0 9 】



しかしながら、従来知られている上記に挙げたような、基板上に形成された所望の構造を有する必要な部分と、不純物や自然酸化膜等の不要な部分に対して選択的に作用する乾式処理技術においては、下記に挙げるような課題があった。

即ち、上記した特公平 6 - 2 6 2 0 6 号公報や特開平 2 - 1 9 7 1 2 3 号公報では、エッチング用ガスに、無水フッ化水素ガス等のハロゲン系ガスと水蒸気とを用いることで、必要とする熱酸化膜の損失を最小限に抑える試みが為されているが、既に熱酸化膜が存在し、それがゲート酸化膜として用いられる場合のように、特定の膜を全く損なってはならないという条件がついた場合には、水蒸気が併存していると、例え微量であっても水蒸気（即ち、水）が触媒的な振る舞いをして反応を加速し、必要とする熱酸化膜の損失が生じる場合が多い。

#### 【 0 0 1 0 】

又、上記した特開平 8 - 3 1 9 2 0 0 号公報では、水蒸気を同伴させずに、基板上に露出して形成されている緻密なケイ素酸化物を損なうことなく、不要な多孔性酸化物層を選択的に除去する方法が提案されており、チャンバー内に、フッ化水素ガス等の活性な反応性ガスと、窒素等の不活性なガスを交互に導入することで選択性を高めることが行なわれている。かかる方法によれば、ある程度は選択性を高めることができるが、その一方で、多孔性酸化物層を除去した後に、基板内或いはチャンバー内に、反応生成物としての水分が十分に除去されずに残留する可能性が高い。この場合には、結果として、必要とする所望構造の一部を損失してしまうことが生じる。

#### 【 0 0 1 1 】

従って、例えば、素子構造を形成する場合等では、犠牲酸化膜と下地酸化膜との間に選択比を望まない場合や、薬液による浸食に耐え得るようなシリコンナイトライド等のストッパー膜を予め存在させる場合や、必要な所望の膜と不要な膜との間に物性的に大きな選択比が予め期待できるような場合等には向いているが、熱酸化膜と、自然酸化膜若しくはケミカル酸化膜というように、除去する膜が微小、且つ、両者の大きな選択比もあまり望めないような場合においては、上記手法は不向きである。つまり、上記方法は、必要とする所望の膜と不要の膜との間に、明らかに何らかの選択性の差が望めない場合には課題がある。又、ストッ

パー膜を予め存在させることは湿式処理において有効な手段と言えるが、それだけ余分なスペースを使用するため、微細化には不利となる。

【 0 0 1 2 】

更に、上記特開平 8 - 3 1 9 2 0 0 号公報には、多孔性酸化物層を選択的に除去する場合に、無水フッ化水素ガスによるエッチングで生成した水蒸気を、加温した窒素ガスのような不活性なガスをフラッシュさせることで除去することが記載されている。しかし、上記の方法では、無水フッ化水素ガスのような活性ガスと窒素ガスのような不活性なガスを交互に導入するので処理時間が必然的に長くなり、又、反応生成物である水を十分に除去しきらないうちに次のエッチング反応を起こすステップに入る可能性が高いので、この場合には、必要とする所望の構造を損失することが生じる。又、上記公報の場合は、複雑な素子構造を基板内に形成する用途に用いられてはいるものの、ゲートの形成前における自然酸化膜の除去を目的としたものではない。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、既に形成されている必要とする所望の素子構造を損なうことなく、必要のない膜のみを選択的に除去し、良好な状態の所望の構造を容易に形成することができる、工業的に有用な、基板表面に対する処理時間の短縮と処理結果の大幅な改善を達成し得る基板表面の処理方法、特に、半導体素子向け基板表面の処理方法を提供することにある。

又、本発明の目的は、湿式処理において生じる廃液処理の問題や薬液の濡れ性の問題がなく、将来的に、より微細な素子进行处理することが生じた場合にも柔軟に対応することのできる基板表面の処理方法、特に、半導体素子向け基板表面の処理方法を提供することにある。

【 0 0 1 4 】

又、本発明の目的は、処理の乾式化をより促進し、例えば、シリコン最表面に存在する不純物や深さ方向の不純物を容易に除去することも可能な基板表面の処理方法、特に、半導体素子向け基板表面の処理方法を提供することにある。

更に本発明の目的は、半導体素子基板等において、所望の構造や膜を損なうこ

となく、各形成工程で生じた望まぬ酸化膜を選択的にエッチング除去することが可能な、従来、除去したくともできなかった膜が原因となって生じていた素子製品の歩留まりの低下を格段に軽減させることができる、工業生産的に有用な半導体素子向け基板表面の処理方法を提供することにある。

#### 【 0 0 1 5 】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、同一の基板上に、必要とする高密度な膜と該膜と比較して低密度の必要でない膜とが混在している基板表面への処理方法において、無水フッ化水素ガス及び少なくとも室温以上に加熱された不活性ガスを共存させたガス状雰囲気で行うことによって、上記の高密度な膜を許容範囲を超えて損なうことなく、且つ、少なくとも1つ以上の上記低密度な膜を選択的に除去することを特徴とする基板表面の処理方法、及び半導体素子向け基板表面の処理方法である。

#### 【 0 0 1 6 】

##### 【発明の実施の形態】

次に、好ましい実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。

本発明の基板表面の処理方法は、図1に示すような装置を用いて、処理する基板上に混在している相対的に低密度な酸化膜を、これと比べて高密度な酸化膜を著しく損なうことなく選択的に除去することのできる効果的な方法である。

#### 【 0 0 1 7 】

先ず、図1を参照しながら、本発明の基板表面の処理方法を実現し得る装置について説明する。図中の2は、チャンバー10内に水平に設置された処理対象となる基板を示しており、例えば、シリコンウエハである。かかる処理基板2は、チャンバー10の下部に設けられたスピンモーター5によって高速で回転できるようになっている。チャンバー10内には、活性ガスである無水フッ化水素ガス及び窒素ガス等の不活性ガスが、マスフローコントローラー8によって適宜に制御されて導入できるように構成され、基板表面の乾式処理がなされる。図1に示したように、窒素ガスの導入経路にはヒータ7が設けられており、任意の温度に加熱した窒素ガスをチャンバー10内に導入できるように構成されている。更に

、図示していないが、必要に応じてチャンバー 10 内に水蒸気を導入できるような装置であってもよい。図 1 に示した装置では、上記したガスによる処理の後、リンス水をチャンバー 10 内に導入して、基板表面を水洗できる構造となっている。そして、基板表面は、水洗後、スピンモーター 5 による高速回転によって乾燥処理される。洗浄後のリンス水は、リンスカップ 4 に貯められた後、下部のチャンバードレインから外部に排出される。

## 【 0 0 1 8 】

本発明者らの検討によれば、上記で説明したような装置を用い、基板表面を処理するためのガス状雰囲気、エッチングガスである無水フッ化水素ガスと、少なくとも室温以上に加熱された不活性なガス、例えば、窒素ガスを同伴させることによって、処理する基板上に混在している相対的に低密度な酸化膜を、これと比べて高密度な酸化膜を著しく損なうことなく選択的に除去することが可能となることがわかった。かかる本発明の基板表面の処理方法は、特に、既に基板上に、できる限り損ないたくない所望の酸化膜や構造が存在するような状態において、自然酸化膜や犠牲酸化膜といった素子構造上の望まぬ膜を基板上から少なくとも 1 種でも除去する必要がある場合において効果的である。

## 【 0 0 1 9 】

低密度な酸化膜である上記に例示した自然酸化膜は、ゲート部を構成する熱酸化膜等に比べて密度が低く、且つ、自然酸化膜中の水分量は熱酸化膜と比べて高いため、水分を含んでいない無水フッ化水素ガスにより容易に除去される。又、その反応開始時間には差があり、自然酸化膜の方が熱酸化膜よりも先に反応するため、この反応において触媒的な振る舞いをする水分量を適宜に制御できれば、極限まで除去の選択性を高めることができる。そこで、本発明では、各種の膜除去に対する極限までの選択性を必要とする場合に、処理するガス状雰囲気として、無水フッ化水素ガスに加えて少なくとも室温以上に加熱された窒素ガスを同伴させる。しかし、本発明において、触媒的な振る舞いをする水蒸気を添加することは任意であり、必要に応じて水蒸気の供給を行って基板表面の処理を行なってもよい。

## 【 0 0 2 0 】

上記で説明した自然酸化膜と熱酸化膜の場合のような、必要な膜を損なうことなく残し、必要でない膜のみを除去するという選択的な除去は、反応ガスである無水フッ化水素ガスに、ヒーター等の手段で加温された室温以上の不活性なガスを同伴させることによって初めて実現される。本発明で用いる不活性なガスとしては、いずれのものでもよいが、窒素ガスを用いることが好ましい。又、不活性なガスを同伴させる方法としては、反応ガスである無水フッ化水素ガスと、加温された室温以上の不活性なガスとを予め混合して使用してもよいし、図1に示した装置のように、これらのガスを夫々別の経路でチャンバー内に供給してもよい。

#### 【0021】

更に、上記した無水フッ化水素ガスと、加温された室温以上の不活性なガスとで処理する場合に、良好な状態で処理が行なわれるようにするためには、予め基板の表面温度を上げておくことが好ましい。又、チャンバーも必要以上に温度を下げるべきではなく、基板温度を早く上昇させるためにも、同伴する加温ガス（不活性なガス）と同等、或いはそれ以上に加温されているものを使用することが望ましい。この状態で、適宜に無水フッ化水素ガスを供給することにより、必要とする熱酸化膜を損なう前に、自然酸化膜等の不要な膜を除去することが可能となる。

#### 【0022】

シリコン基板等の表面から不要な膜を処理する方法としては、前述の如く、湿式と乾式の2種類の除去方法が知られているが、本発明のような乾式処理方式においては、ガスを用いているため、フッ化水素の濃度や、ガス雰囲気全体の温度等を容易に、且つ、正確に、マスフローコントロール等で機械的にコントロールできるという利点がある。このため、フッ化水素を含んだ薬液を用いる湿式処理の場合に比して、格段に処理条件の制御がし易く、必要な膜と必要でない膜との間に明らかな選択性が望めないような場合であっても、良好な処理を行なうことが可能である。

#### 【0023】

例えば、湿式処理による場合には、薬液の種類や態様にかかわらず、自然酸化

膜や、CVD（化学的気相膜堆積法）法で形成される酸化膜のうちの、他方と比較して相対的に低密度な膜と、熱酸化膜や他の膜と比して相対的に密度の高い膜との間に、処理に関して選択性が殆どみられないのに対し、本発明の基板表面の処理方法によれば、フッ化水素の濃度と、少なくとも室温以上に加熱した適宜な不活性ガスを用いることによって、上記した各膜に対して選択的な処理をすることが可能となる。

## 【 0 0 2 4 】

本発明で使用する少なくとも室温以上に加熱した不活性ガスとしては、室温～100℃、更には30℃～50℃の範囲の温度に基板上を暖めることができる温度を有する窒素ガスを用いることが好ましい。このためには、乾式処理を行なうガス状雰囲気、室温～200℃の間、更には、室温～100℃の間にして、基板の表面温度が室温～100℃、更には、30℃～50℃の範囲に維持されるようにすることが好ましい。具体的には、不活性ガスとして、50℃～100℃の範囲内で、更には、65℃程度に昇温され不活性ガスを用いることが好ましい。又、このような温度に加熱した窒素ガスのチャンバー内への導入速度としては、チャンバーの容量にもよるが、40～100L/min、更には、40～60L/min程度とすることが好ましい。適宜な濃度の無水フッ化水素ガスと、上記のように加熱した不活性ガスを用いることによって、基板上からの各酸化膜の選択的な除去を行うことができ、この結果、基板表面を所望の状態に容易に制御できる。

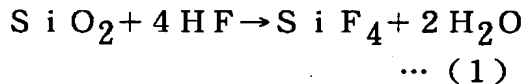
## 【 0 0 2 5 】

次に、上記したような無水フッ化水素ガスと室温以上に加熱した不活性ガスとの乾式処理によって可能となる選択的な膜除去について説明する。酸化膜は、その生成方法によって夫々膜中に含有される水分量が異なる。その大きな理由は、酸化膜を形成する酸化シリコンが密であるか疎であるかで決まってくる。疎な膜、即ち、低密度の膜は、多孔性であるが故に、これと比較して密な膜よりも空気中に自然に存在する水分子を多く吸着する。この結果、膜中に含有される水分量が膜によって異なるといった差異が生じることとなる。従って、本発明の基板の処理方法は、選択性を要求されるような素子構造を有する、或いは、キャパシタ

ーのような構造自体形成するような状況にある基板の処理に、非常に有利である。

#### 【 0 0 2 6 】

前記したように、本発明で使用する室温以上に加熱された窒素等の不活性ガスは、基板表面を 3 0 ℃ ～ 5 0 ℃ に加熱できる温度のものが好ましいことがわかったが、本発明者らは、この理由を以下のように考えている。先に述べたように、乾式処理において水の存在は、触媒的な振る舞いをするので、膜中或いは表面に吸着した水分のみを利用することで、無水のフッ化水素ガスで容易にエッチング反応を起こすことができる。この際、基板上に混在している酸化膜の中でも、膜中に含有される水分量が多い低密度の膜において、特にその反応は進行する。そして、酸化膜とフッ化水素が反応することによって、 $\text{SiF}_4$  或いはそれに準ずる揮発性のシリコンフッ化物を生成するが、下記式 ( 1 ) に示したように、この際には水も生成する。



尚、上記の式は、この系において起こる代表的な反応の 1 つであり、この式がこの系全てを説明するものではなく、本発明は、上記式によって何ら限定されるものでもない。

#### 【 0 0 2 7 】

上記式 ( 1 ) によれば、生成される水は、この反応系において触媒的に振る舞うため、反応が進むにつれて ( 別の表現をすれば時間が経過するにつれて ) 、反応は加速し、ひいては、基板上に存在している相対的に高密度な、構造上必要とする所望の酸化膜まで侵食する可能性がある。従って、この反応によって生成される水は、速やかに、少なくとも素子構造から除去する必要がある。本発明は、その効果的な手段として、上述した室温以上に加熱された窒素ガスを無水フッ化水素ガスに同伴させる手法を用いることで、反応によって生成される水を乾燥させて除去する。この結果、同一の基板表面上に混在している高密度な膜と該膜と比較して低密度の膜から、必要とする高密度な膜を損なうことなく、高い選択性

をもって必要でない低密度の膜を除去することが可能となる。

【 0 0 2 8 】

活性ガスであるフッ化水素ガスに併存させる窒素等の不活性ガスの温度は、処理性能に大きな影響を与えるため、その供給ラインは、断熱材等で保温することが好ましい。このようにすれば、より一層制御性能が向上する。一方、無水フッ化水素ガスのラインは、フッ化水素ガスが液化することを防ぐ目的で、少なくとも気化温度以上、好ましくは 3 0 ℃ 以上に加熱しておくといよい。

【 0 0 2 9 】

先に挙げた特開平 8 - 3 1 9 2 0 0 号公報には、反応性ガスと不活性ガスとを処理系内に交互に導入することによって、処理の選択性を高めることが記載されている。しかし、本発明者らが検討した結果、この手法によれば、例えば、自然酸化膜や犠牲酸化膜といった素子構造上の望まぬ膜を良好に除去することができるものの、必要とするゲート熱酸化膜が損なわれるのを抑制することが難しいことがわかった。例えば、損なうべきではないゲート熱酸化膜が存在している状況下では、1 0 n m ( 1 0 0 オングストローム ) 程度のゲートに対して、その損失を、損失の上限である 0 . 5 n m ( 5 オングストローム ) 以下に抑えることは難しいことがわかった。

【 0 0 3 0 】

このことは、上記した従来の方法では、基板表面上から望まぬ不要な膜を除去することのみを目的としている場合には有効であるが、上記したように、基板表面上に既に損なうべきではないゲート熱酸化膜が存在しているような状況下では、許容を超えた素子構造の損失を生じることなく、選択的に不要な膜だけの除去を行なうことは非常に難しいことを意味している。即ち、上記した従来の方法では、不要な酸化膜を除去した後に、基板内或いはチャンバー内に、その反応生成物である水分が十分に除去されずに残留する可能性が高く、かかる水分が触媒的な振る舞いをし、この結果、必要とする所望の素子構造も一部損失することが起こる。これに対して、本発明の基板表面の処理方法では、上記従来の方法のように、反応性ガスと不活性ガスとを処理系内に交互に導入することを繰り返すことなく、基板の処理が完結するまで、活性ガスである無水フッ化水素ガスと共に、



室温以上に加熱した窒素等の不活性ガスを供給し続けることで、自然酸化膜や犠牲酸化膜といった素子構造上の望まぬ膜を、無水フッ化水素ガスでエッチングして除去する一方で、除去の際に生成される水を室温以上に加熱された窒素等の不活性ガスで除去することで、従来の問題を回避する。

## 【 0 0 3 1 】

更に、先に挙げた特開平 8 - 3 1 9 2 0 0 号公報には、加温した不活性なガスを用いて余分な水分を除去し、且つ、水蒸気を伴わないで選択的に不要な膜を除去することが記載されているが、先に述べたように、上記した従来技術では、活性ガスがチャンバー内に断続的に導入されるので、活性ガスの導入が停止される度に一度開始した反応が止まり、活性ガスの再導入により再び反応を開始することになるので、処理時間が必然的に長くなる。本発明は、この点においても顕しい改善がなされ、処理時間の格段な短縮化が図れるので経済的であり、工業的に非常に有用である。

## 【 0 0 3 2 】

又、本発明の基板表面の処理方法は、複雑な、半導体素子構造を基板内に形成するような用途に用いてもよいし、ゲート部の形成前に行なう自然酸化膜の除去の用途に用いることも有効である。又、システム L S I の製造において、既に L o g i c 部のゲート部 ( $\text{SiO}_2$ ) が存在する状態で、メモリ部のゲートを形成する前に自然酸化膜を除去する用途に対しても有効である。更に、本発明の基板表面の処理方法は、半導体素子構造の微細な部分、例えば、トレンチ部の周辺やその底、ビアやコンタクトと言ったアスペクト比が他と比して高いような部位における残渣（不純物）の除去や、望まぬ酸化膜の除去にも応用できる。

## 【 0 0 3 3 】

更に、例えば、トレンチ構造にゲート酸化膜を形成するような構造を作り込む際、ドライエッチングで生じる残渣を除去する工程で、予め一度熱酸化することで、トレンチ側壁と底の部分に犠牲酸化膜を形成し、その上で、本発明の基板表面の処理方法を適用することも有効である。このようにすれば、低密度な膜上或いは膜中に不純物質である残渣を存在させることができるので、低密度な膜と共に不純物質を選択的に除去することが可能となる。

## 【 0 0 3 4 】

又、本発明の処理方法によれば、基板の表面改質を行なうことも可能である。本発明者らの検討によれば、活性な無水フッ化水素ガスと、少なくとも室温以上に加熱された不活性ガスとを共存させたガス状雰囲気での処理を行うと、例えば、処理前と処理後で基板の接触角の値が典型的に高くなることがわかった。このことは、本発明の基板表面の処理方法によって、親水面から疎水面へと基板表面の性状が変化したことを意味しており、表面改質の効果を示す一例と言える。又、乾式処理ゆえに必要な処理基板表面近傍の若干の改質を望む場合も、本発明の基板表面の処理方法は好適である。

## 【 0 0 3 5 】

更に、ドライエッチングに用いるガス種によって生じる残渣が異なり、例えば、Siを臭素系ガスでドライエッチングした場合には、密ではないSiO<sub>2</sub>膜が生じる場合があることが一般的に報告されている。従って、これを利用し、この臭素系ガスを用いたドライエッチング法と、本発明の基板表面の処理方法を組み合わせれば、最表面の不純物除去を含めて、より清浄なSi表面を、素子構造を損なうことなく容易に提供することも可能となる。

## 【 0 0 3 6 】

## 【実施例】

次に、好ましい実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。しかし、実施例はあくまで一つの事例であり、本発明は、これらの実施例によって何ら制限されるものではない。

処理サンプルとして、2種類の表面状態が混在する様にした基板（以下、単にウエハと呼ぶ）を用意した。即ち、熱酸化膜付ウエハの半分をフッ酸溶液によって剥離することにより、熱酸化膜とベアシリコン面が混在したウエハ（ベア／酸化膜ウエハ）を用いた。かかるベア／酸化膜ウエハは、下記のようにして作製した。まず、市販のフッ酸原液を50倍希釈した溶液をテフロン性の簡易的な薬液槽に入れ、ウエハカセットに、オリフラ若しくはノッチを合わせて熱酸化膜を入れて、ウエハ表面が半分薬液に浸るようにセットした。ウエハは、30分ほど浸した後、予め用意したリンス槽にキャリアごと移し、純水で30分流水洗浄して

薬液を除去した。このようにして薬液をリンスしたウエハは、スピンドライによって乾燥した。

#### 【 0 0 3 7 】

次に、上記のようにして得られる 2 種類の表面状態が混在するウエハを、硫酸過水（水と過酸化水素水と硫酸の混合溶液、以下、SPMと呼ぶ）で、5分、120℃、水／過酸化水素水／硫酸の比率 8 : 1 : 1 の条件で一様に処理した。そして、この処理によりウエハ表面上に形成されるケミカル酸化膜を、素子構造における望まぬ酸化膜とした。SPM等の薬液処理により生じるケミカル酸化膜は、1nm（10オングストローム）程度の厚みの酸化膜であり、それが形成されたウエハ表面は、典型的な親水性を示す。上記処理によって形成されたケミカル酸化膜が完全であるかどうかの確認は、接触角計〔FACE／接触角計（画像処理式）CA-X200型：協和界面化学（株）社製〕によって行なった。又、その膜厚は、エリプソメーター（ガートナー社製）によっても確認した。この結果、処理サンプルの基板には、ケミカル酸化膜が完全に形成されていることが確認できた。

#### 【 0 0 3 8 】

本発明の基板表面の処理方法によって、既に存在している熱酸化膜を損なうことなく、これらのケミカル酸化膜が除去されるかどうかを調べることで、本発明の有効性を評価した。具体的には、上記の熱酸化膜は、500nm（5,000オングストローム）程度の膜厚を有していたが、処理前の熱酸化膜の厚みを膜厚測定機（Nanometrix／Nanospec AFT210：オリンパス社製）を用いて測定し、ケミカル酸化膜除去後に、再びこの熱酸化膜の膜厚を測定し、処理後に生じた熱酸化膜の損失量（ $\Delta$ ）を確認し、この値で評価した。

#### 【 0 0 3 9 】

その際、ケミカル酸化膜を形成したウエハは、本発明の基板表面の処理方法を実施し得る図1に示したような構造の、フッ化ビニリデン（PVDF）製の密閉構造を有する無水フッ化水素ペーパー処理装置（EXCALIBUR（登録商標）ISR：FSI International社製）を用いて、ガス雰囲気を変えて処理した。無水フッ化水素ガスには、純度99.9%のものを用い

た。

#### 【 0 0 4 0 】

##### < 実施例 1 >

本実施例では、図 1 に示した装置で基板表面を処理する際に、無水フッ化水素ガスと加熱した窒素を同伴させた。

処理に用いたウエハは、上記のようにして S P M 処理をしてケミカル酸化膜を形成したものである。本実施例におけるウエハ表面の処理は、該ウエハを上記した無水フッ化水素ベーパー処理装置に入れて 1 0 s e c 処理した。この時のガス雰囲気は、水蒸気を処理チャンバー内に全く導入することなく、無水フッ化水素ガスを 1, 0 0 0 m L / m i n、加熱した窒素を 6 0 L / m i n の流量で導入した。本実施例では水蒸気を導入しないため、後述する水蒸気を導入させた比較例 1 の場合よりも反応は遅く、比較例 1 に比べて処理時間は長かった。本実施例では、無水フッ化水素ガスを窒素ガスによってキャリアした。又、導入した窒素ガスは、ヒーターによって加熱し 6 5 ° C まで昇温したものを用了。更に、この加温された窒素ガスを導入するチャンバーは、搭載されているチャンバーヒーターによって予め 4 5 ° C まで加温した。更に、処理を行う前に、1 0 s e c 程度ウエハを予め暖めた。

#### 【 0 0 4 1 】

上記の方法で処理したウエハについて、先に述べた熱酸化膜の損失量 ( $\Delta$ ) を確認する方法で評価し、その結果を表 1 に示した。尚、測定は、ウエハ表面の異なる 5 地点で行なった。この結果、表 1 に示したように、熱酸化膜の損失は、ほぼ 0. 1 n m (1 オングストローム) に抑えられていた。このことは、熱酸化膜を損なうことなくエッチングが進んだことを示しており、言い換えれば、選択的な膜除去が行なわれたことを意味している。熱酸化膜の損失の許容範囲は、素子の構造や製造工程によっても異なるが、例えば、熱酸化膜は、一般的にゲート酸化膜等に用いられる場合が多いが、損失が、1 0 n m (1 0 0 オングストローム) の酸化膜に対して 1 n m (0. 1 オングストローム) 程度であれば、その損失の程度は良好であると判断できる。従って、膜間で異なる選択比が取り難く、膜厚が薄いものの除去に対するものとして、上記の結果は良好なものといえる。又

、以上の結果は、損失許容量の大きい工程であっても、従来の方法と比較して、本実施例の方法を用いれば、必要とする所望構造をより損なうことがなく形成できることを示している。

## 【 0 0 4 2 】

【表 1】

表 1:加熱した窒素を導入した時の熱酸化膜の損失 (単位: nm)

測定点	1	2	3	4	5
処理前	452.0	432.7	435.0	442.3	443.2
処理後	451.9	432.5	434.9	442.3	443.1
損失量 (Δ)	0.1	0.2	0.1	0	0.1

## 【 0 0 4 3 】

又、処理サンプルとして用いたウエハ基板表面におけるケミカル酸化膜の存在を確認するために、ベアシリコンウエハとベア/酸化膜ウエハのベアシリコン部の 3 地点の接触角の測定を行ない、その結果を表 2 に示した。表 2 に示したように、ウエハ基板表面には、ケミカル酸化膜が完全に形成されていた。

## 【 0 0 4 4 】

【表 2】

表 2:加熱した窒素を導入した時のベアシリコン部の接触角 (°)

測定点	1	2	3	平均
処理前	0	0	0	0.0
処理後	49.5	48.6	47.2	48.4

## 【 0 0 4 5 】

更に、上記のようにして確認されたウエハ表面に存在するケミカル酸化膜について処理前と処理後の変化状態をエリプソメーターで測定し、その結果を、表 3 に示した。表 3 に示したように、実測したケミカル酸化膜の膜厚から、本実施例の処理によれば、予めウエハ上に形成しておいたケミカル酸化膜が除去されていることを確認できた。尚、今回評価に用いたエリプソメーターでは、装置の精度

上、膜厚 0.4 nm (4 オングストローム) 以下の数値はあまり意味をなさないため、0.4 nm を下回る値については、検出限界以下にまで除去されたと解釈するのが妥当である。更に、本実施例の処理によれば、表 1 に示した熱酸化膜の処理前後における損失量が 1 nm (0.1 オングストローム) 程度に抑制されていたことと考え合わせると、加熱した窒素を無水フッ化水素ガスと共に流すことで、無水フッ化水素ガスによるケミカル酸化膜のエッチング反応の際に生じる水分は、基板表面に吸着していた水分と共にある程度除去することができたことがわかる。又、本実施例の方法は、後述する比較例 3 のように反応を途中で中断することがないので、処理にかかる時間が短く、しかも必要な酸化膜を損なうことなく、連続的に望まぬ酸化膜のみを選択的に除去し得る点で非常に有用である。

【 0 0 4 6 】

【表 3】

表 3: 加熱した窒素を導入した時の  
ケミカル酸化膜厚の変化 (単位: nm)

測定点	1	2	3
処理前	0.709	0.822	0.826
処理後	0.273	0.386	0.404
損失量 ( $\Delta$ )	0.436	0.436	0.422

【 0 0 4 7 】

## < 実施例 2 >

本実施例では、構造形成の際の選択エッチングについて検討した。

実施例 1 で用いたと同様の装置を用い、同様の条件で基板表面を処理し、実施例 1 の場合と同様の熱酸化膜と、ウエハ上に CVD 法によって形成した TEOS (ドーパント酸化物) 膜との除去に対する選択性について確認した。用意したウエハは、夫々無水フッ化水素ガス処理装置に入れて処理し、処理時間を変化させて、上記した 2 種類の酸化膜が選択的にエッチングされるかどうかを確認した。この際、実施例 1 と同様に、水蒸気は処理チャンバー内に全く導入せず、無水フッ化水素ガスを 1, 000 mL/min、加熱し 65℃ まで昇温した窒素を 60 L/min の流量で導入した。これを導入するチャンバーは、予め搭載されて

いるチャンバーヒーターによって45℃まで加温したものをを用いた。更に、処理を行う前に、10sec程度ウエハを予め暖めた上で処理を行った。無水フッ化水素ガスは、窒素ガスによってキャリアした。

【0048】

本実施例の場合も、実施例1の場合と同様に、処理時間は後述する比較例1の場合よりも長かった。更に、上記した処理によって生じた熱酸化膜とTEOS膜との除去膜厚の変化を夫々測定し、表4に示した。この結果、熱酸化膜については損失が0.4nm以下であったのに対して、TEOS膜のエッチング量は多く、処理時間と共に増大し、選択的な膜の除去がなされたことを確認できた。

【0049】

【表4】

表4:加熱した窒素を導入した時の  
熱酸化膜及びTEOS膜の損失

処理時間 (sec.)	エッチング量 (nm)	
	熱酸化膜	TEOS膜
5	0.3	1.9
10	0.3	2.7
20	0.3	5.7
30	0.4	11.1

【0050】

図2に、上記の処理の結果、処理時間に対する熱酸化膜とTEOS膜に生じたエッチング量の変化を示したグラフである。この結果、図2に示されているように、熱酸化膜の損失は0.3nm(3オングストローム)程度で一定であったのに対して、TEOS膜では、処理時間と共にエッチング量が増加しており、膜除去に対する選択比が時間と共に上がっていることが明らかとなった。BやPをドープした膜であれば、これよりも更に選択比が増大することは想像に難くない。

【0051】

上記のことは、本実施例で用いた活性ガスである無水フッ化水素ガスと共に加熱した窒素ガスを導入する処理条件によれば、酸化膜のエッチング反応によって

生じる水を除去し、且つ、基板表面上に付着している水分をある程度取り除きつつ反応を進行させることで、必要な熱酸化膜を損なうことなく、除去すべきTEOS膜のみを選択して連続的に除去することが可能であることを示している。これらのことは、上記した方法を、例えば、キャパシター等の素子構造形成に転用したり、微細な構造の一部の膜だけを選択的に除去することで、例えば、トレンチ溝やコンタクトホール等の側壁や底の部分の洗浄等に転用できることを示している。

## 【 0 0 5 2 】

## ＜比較例 1＞

比較例として、加熱された不活性ガスを導入することなく、無水フッ化水素ガスと水蒸気を同伴させた状態で基板の処理を行なった。処理に用いたウエハは、実施例 1 の場合と同様の、SPM処理をしてケミカル酸化膜を形成したものであり、これを実施例で使用したと同様の無水フッ化水素ベーパー処理装置で 4 s e c 処理した。この時のガス雰囲気は、25℃大気圧下の水蒸気を窒素ガスでキャリアーし、導入量を変えて、総流量が 3 L / m i n、及び 8 L / m i n の 2 種類の場合について検討した。無水フッ化水素ガスは 4 0 m L / m i n を導入した。無水フッ化水素ガスも窒素ガスによってキャリアーした。

## 【 0 0 5 3 】

表 5 - 1 に、水蒸気 3 L / m i n を導入した時の酸化膜の損失結果を示し、表 5 - 2 に 8 L / m i n を導入した時の結果を夫々示した。

## 【 0 0 5 4 】



【表 5】

表 5-1:水蒸気 3L/min 導入時の熱酸化膜の損失 (単位: nm)

測定点	1	2	3	4	5
処理前	422.7	411.5	421.3	424.9	433.8
処理後	421.9	410.7	420.7	424.4	433.6
損失量 ( $\Delta$ )	0.8	0.8	0.6	0.5	0.2

表 5-2:水蒸気 8L/min 導入時の熱酸化膜の損失 (単位: nm)

測定点	1	2	3	4	5
処理前	440.2	411.8	393.9	411.8	443.5
処理後	439.0	410.8	393.0	410.9	442.6
損失量 ( $\Delta$ )	1.2	1.0	0.9	0.9	0.9

## 【0 0 5 5】

表 5-1 及び 5-2 の結果が示すように、水蒸気の導入量が増加すると熱酸化膜の損失も大きくなることが明らかとなった。先に述べたように、熱酸化膜の損失の許容範囲は素子や工程によっても異なるが、例えば、熱酸化膜は一般的にゲート酸化膜等に用いられる場合が多く、損失が 10 nm (100 オングストローム) の酸化膜に対して 1 nm (10 オングストローム) 程度であればその損失は甚大である。従って、大きな選択比が取り難く、膜厚が薄いものの除去に対して、本比較例の条件は最適とは言えず、本発明の目的を達成できないことが明らかである。勿論、選択的な膜の除去を必要としない剥離のみの目的に用いる場合は、この限りではない。

## 【0 0 5 6】

処理後におけるケミカル酸化膜の存在状態を確認するために、ベアシリコンウエハとベア/酸化膜ウエハのベアシリコン部の接触角を測定し、その結果を表 6 に示した。表 6 に示したように、接触角の値も、水蒸気の導入量の多い方が高くなっている。処理前のケミカル酸化膜が存在した状態では接触角は測定できないほど低かったので、本比較例の条件で処理した場合にも、不要なケミカル酸化膜の除去は可能であることを示している。しかし、表 5 から明らかなように、本比較例の処理条件では、ケミカル酸化膜の除去に際して、必要な熱酸化膜の損失を

防ぐことは望めないことが確認された。又、本比較例の条件の場合は、その処理時間が4 s e cと短く、これは、ガスの流量制御可能な領域の最小値である。よって、処理時間を短縮することで、これよりも熱酸化膜の損失を抑えることは原理的には可能であるが、処理の再現性に問題が生じるため、現実的な方法にはなり得ない。

【 0 0 5 7 】

【表 6】

表 6-1:水蒸気 3L/min 導入時のベアシリコン部の接触角 (°)

測定点	1	2	3	平均値
処理前	0	0	0	0.0
処理後	20.7	18	20.1	19.6

表 6-2:水蒸気 8L/min 導入時のベアシリコン部の接触角 (°)

測定点	1	2	3	平均値
処理前	0	0	0	0.0
処理後	24.8	20.3	23.1	22.7

【 0 0 5 8 】

#### <比較例 2>

本比較例では、加熱された不活性ガスを導入することなく、無水フッ化水素ガスのみを用いた状態で基板の処理を行なった。処理に用いたウエハは、実施例 1 の場合と同様の、SPM 処理をしてケミカル酸化膜を形成したのを用い、実施例で使用したと同様の無水フッ化水素ベーパー処理装置で 1 0 s e c 処理した。この時のガス雰囲気は、水蒸気を処理チャンバー内に全く導入することなく、無水フッ化水素ガスのみを 4 0 m L / m i n の流速で導入した。本比較例では水蒸気を導入していないため、水蒸気を導入させた比較例 1 の場合よりも反応は遅く、比較例 1 に比べて処理時間は長くなる。尚、無水フッ化水素ガスは窒素ガスによってキャリアした。

【 0 0 5 9 】

表 7 に、上記の処理によって生じた熱酸化膜の損失の結果を示した。この結果が示すように、水蒸気を導入した比較例 1 の場合と比べて、熱酸化膜の損失が抑えられていることが確認できた。損失の許容範囲は、素子や工程によっても異なるが、例えば、熱酸化膜は、一般的にゲート酸化膜等に用いられる場合が多く、損失が 1 0 n m ( 1 0 0 オングストローム) の酸化膜に対して 0 . 5 n m ( 5 オングストローム) 程度であっても、その損失は多少の課題を残す。従って、本比較例の条件は、大きな選択比が取り難く、膜厚が薄いものの除去に対しては最適とは言い難く、本発明の目的を達成することができないことは明らかである。損失許容量の大きい工程を選択する場合は、この限りではないのは勿論である。

【 0 0 6 0 】

【表 7】

表 7: 水蒸気を導入しない時の熱酸化膜の損失 (単位: nm)

測定点	1	2	3	4	5
処理前	422.5	403.2	415.6	451.2	406.9
処理後	422.0	402.8	415.0	450.8	406.6
損失量 (Δ)	0.5	0.4	0.6	0.4	0.3

【 0 0 6 1 】

本比較例の条件下での処理前後の基板表面におけるケミカル酸化膜の存在状態を確認するために、ベアシリコンウエハとベア/酸化膜ウエハのベアシリコン部の接触角を測定し、その結果を表 8 に示した。この結果、接触角は、水蒸気を導入した比較例 1 の場合よりも高くなっており、ケミカル酸化膜の除去が、この場合よりも良好に行なわれたことを示している。本比較例の条件の場合は、処理の当初は水が殆ど存在していないのに対して、ケミカル酸化膜の除去反応が行なわれ、この際に生じた反応生成物である水を利用して基板表面上でのケミカル酸化膜のエッチングが進んだことを意味している。更に、この反応の効果は時間に依存し、且つ、より高い接触角を得るには長時間の処理が必要になることを示している。

【 0 0 6 2 】

【表 8】

表8:水蒸気を導入しない時のベアシリコン部の接触角(°)

測定点	1	2	3	平均値
処理前	0	0	0	0.0
処理後	32.0	27.5	26.8	28.7

## 【0063】

又、表 8 に示したように、処理前のケミカル酸化膜が存在した状態では接触角は測定できないほど低かったので、本比較例の条件で処理した場合にも、不要なケミカル酸化膜の除去は可能であることがわかった。しかし、表 7 から明らかなように、本比較例の処理条件の場合も、必要な熱酸化膜の損失を防ぐことは望めない。又、処理時間を短縮することで、これよりも損失を更に抑えることは原理的に可能であるが、反応生成物である水が残留する限りにおいては、あまり有効な手段とはなり得ない。

## 【0064】

## ＜比較例 3＞

本比較例では、無水フッ化水素ガスと窒素とを交互にチャンバー内に導入した状態で基板の処理を行なった。処理に用いたウエハは、実施例 1 の場合と同様に、SPM 処理をしてケミカル酸化膜を形成したものを扱い、実施例で使用したと同様の無水フッ化水素ペーパー処理装置で処理を行なった。処理の際、無水フッ化水素ガスによる処理を 5 s e c 行ない、更に、無水フッ化水素ガスの導入を止めて窒素によるパージ処理を 5 s e c 行ない、これを 1 組として 2 回繰り返して処理し、通算で 2 0 s e c の処理を行なった。この時に水蒸気は、処理チャンバー内に全く導入せずに、無水フッ化水素ガスのみを 4 0 m L / m i n 導入した。水蒸気を導入しないため、比較例 1 の場合よりも反応が遅く、処理時間は長くなっている。又、無水フッ化水素ガスと窒素とを交互導入したため、実施例 1 の場合よりも処理時間が長かった。尚、無水フッ化水素ガスは窒素ガスによってキャリアした。

## 【0065】

表9に、上記のようにして処理した際に生じた熱酸化膜の損失の程度を示した。又、ケミカル酸化膜の存在状態を確認するために、ベアシリコンウエハとベア／酸化膜ウエハのベアシリコン部の接触角測定し、その結果を表10に示した。この結果、水蒸気を共に導入した比較例1の場合に比べて熱酸化膜の損失は減少し、又、無水フッ化水素ガスのみで処理を行なった比較例2の場合よりも接触角は高くなり、比較例1及び2の処理条件の場合よりも、熱酸化膜を損なうことなく、ケミカル酸化膜のエッチングが進んでいることを確認できた。言い換えれば、無水フッ化水素ガスと窒素とを交互に導入することで、比較例1及び2の場合に比べて、選択的に膜を除去できる可能性が向上しているといえる。

【0066】

【表9】

表9:水蒸気を導入しない時の熱酸化膜の損失(単位: nm)

測定点	1	2	3	4	5
処理前	400.4	398.8	405.0	412.2	399.6
処理後	400.1	398.5	404.6	411.9	399.4
損失量(Δ)	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2

【0067】

【表10】

表10:水蒸気を導入しない時のベアシリコン部の接触角(°)

測定点	1	2	3	平均値
処理前	0	0	0	0.0
処理後	30.8	33.6	32.6	32.3

【0068】

しかし、損失の許容範囲は素子や工程によっても異なるが、例えば、熱酸化膜は一般的にゲート酸化膜等に用いられる場合が多く、損失が10nm(100オングストローム)の酸化膜に対して1nm(10オングストローム)程度であれば、良好であるといえるが、実施例1の場合と比べると充分とはいい難かった。

従って、本比較例で使用する条件は、大きな選択比を取り難く、膜厚が薄いものの除去に対しては、最適とは言えないものであることがわかった。尚、損失許容量の大きい工程の処理においては、その限りではなく、充分である。

#### 【 0 0 6 9 】

上記したように、接触角は、比較例 1 の水蒸気を導入した場合よりも高くなっており、ケミカル酸化膜の除去が、この場合よりも良好に行なわれたことを示している。このことは、本比較例の条件の場合は、処理の当初は水が殆ど存在していないが、ケミカル酸化膜の除去反応が行なわれ、この際に生じた反応生成物である水を利用して基板表面上でのケミカル酸化膜のエッチングが進んだことを示している。更に、本比較例の条件では、途中で窒素ガスに切り替えて、活性ガスである無水フッ化水素ガスによる反応を停止することで、反応生成物である水の発生を停止し、更に、この間に、窒素ガスによって水を除去することが可能となるので、比較例 2 の無水フッ化水素ガスを継続的に導入した場合よりも、若干ではあるが、熱酸化膜の損失の抑制及びケミカル酸化膜の除去の程度が改善されている。しかし、本比較例の条件では、基本的に、表面上に生成した水を完全に除去するのは難しく、実施例の場合と比べると、膜の選択的な除去の程度が劣ることがわかった。更に、実施例 1 の場合と比べると、浸処理時間が大幅に長くなり、経済的にも劣る。

#### 【 0 0 7 0 】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、既に形成されている必要とする酸化膜等を損なうことなく、必要のない膜のみを選択的に除去して所望の構造を形成することのできる処理が可能で、処理時間の短縮と、処理後の基板の大幅な改善が図られるため、工業的に有用な基板表面の処理方法が提供される。

又、本発明によれば、基板の最表面上の不純物を除去するのに、従来は、濃厚で、高温の薬液を多量に用いていたために、使用後の薬液リンスの廃液処理の問題があったが、かかる薬液を使用することなく、且つ、薬液を使用した場合に特徴的な濡れ性を気にすることなく、基板表面の処理が可能となる結果、例え将来的に、より微細な素子を処理する用途があったとしても柔軟に対応できる基板表

面の処理方法、半導体素子向け基板表面の処理方法が提供される。

【 0 0 7 1 】

又、本発明によれば、処理の更なる乾式化を促進することが可能な半導体素子向け基板表面の処理方法が提供される。即ち、例えば、シリコン最表面に存在する不純物も、予めオゾン水やオゾンガスで酸化処理を行うことでケミカル酸化膜を形成して、その酸化膜中に、素子形成に不要な不純物を取り込ませた後に、室温以上に加熱された不活性ガスを共存させた無水フッ化水素ガスによる処理を行うことで、ケミカル酸化膜と共に不純物を除去することが可能となる。更に、この処理を複数回繰り返すことによって、深さ方向の不純物の除去にも対応可能である。

【 0 0 7 2 】

更に、本発明によれば、上記の態様に限らず、素子の製造工程で形成された望まぬ酸化膜を優れた選択性エッチングによって、必要とする所望構造や膜を損なうことなく除去することが可能であるため、従来、除去したくともできなかった膜が原因となり生じていた素子製品歩留まりの低下を軽減させることに大きく寄与できる工業的に有用な基板表面の処理方法、特に、半導体素子向け基板表面の処理方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の基板表面の処理方法を実施する装置の概要図である。

【図 2】

熱酸化膜と T E O S 膜とのエッチング選択性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 : メンブレン
- 2 : 処理基板 (シリコンウエハ等)
- 3 : バキュームチャック
- 4 : リンスカップ
- 5 : スピンモーター
- 6 : チャンバードレイン

7 : ヒーター

8 : マスフローコントロール

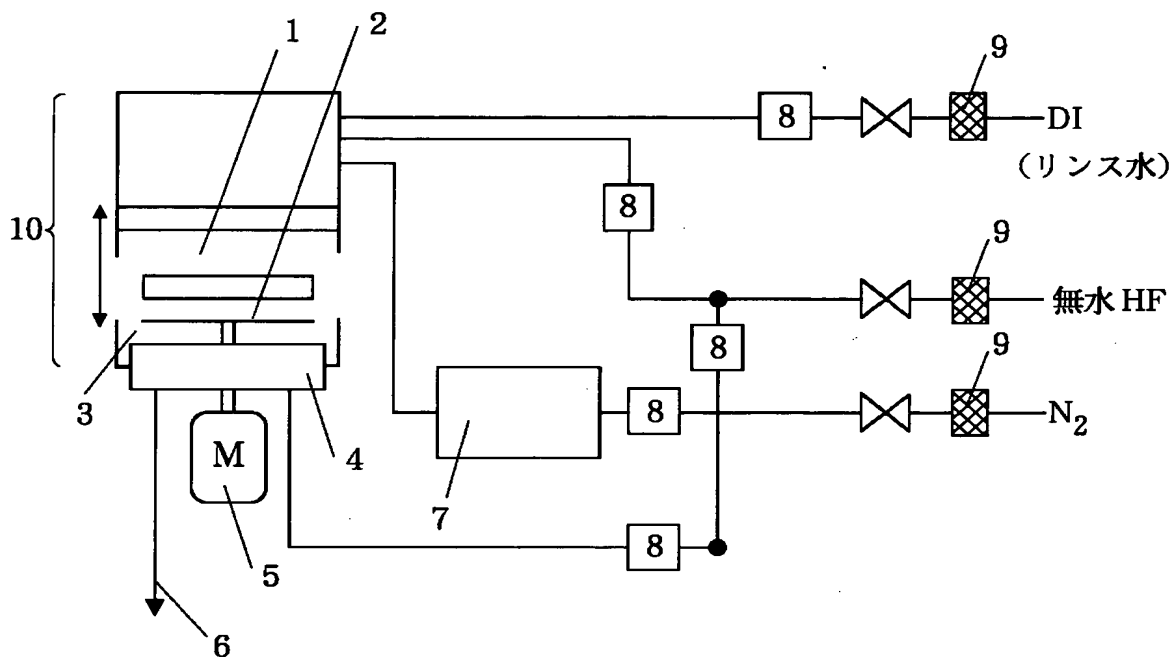
9 : フィルター

1 0 : チャンバー

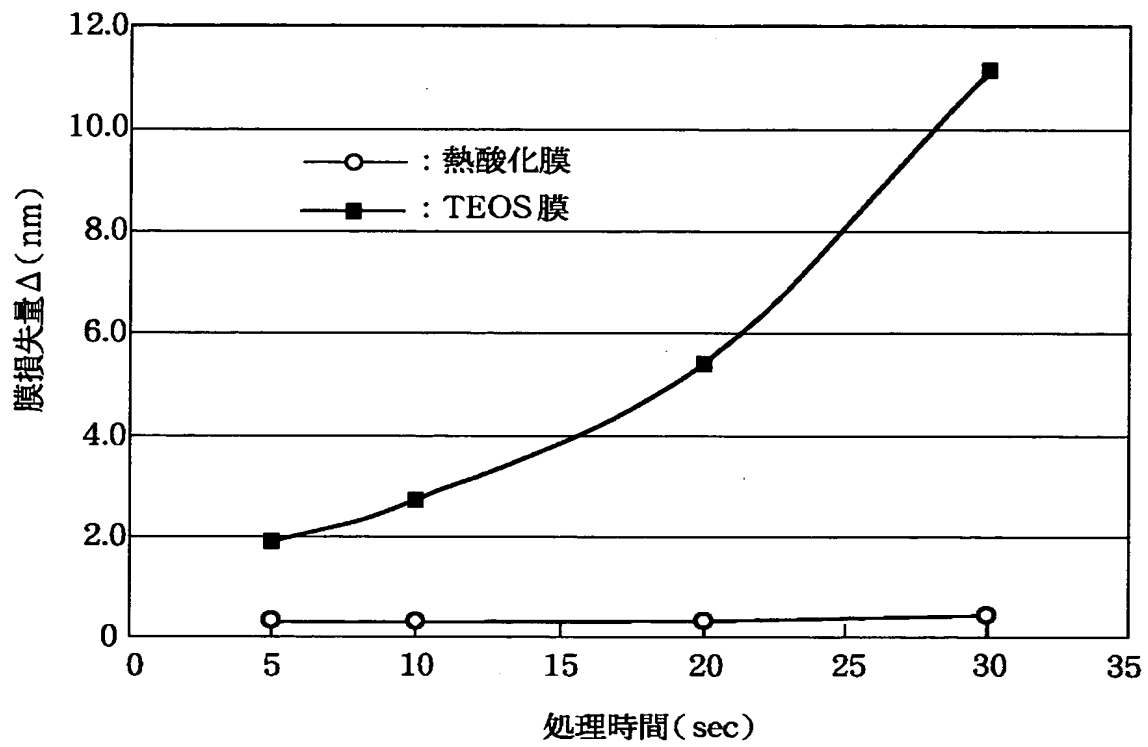


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 既に形成されている素子構造を損なうことなく、必要のない膜のみを選択的に除去し、良好な状態の所望構造を容易に形成することができる、工業的に有用な、基板表面に対する処理時間の短縮と処理結果の大幅な改善を達成し得る経済的な基板表面の処理方法、特に、半導体素子向け基板表面の処理方法の提供。

【解決手段】 同一の基板上に、必要とする高密度な膜と該膜と比較して低密度の必要でない膜とが混在している基板表面への処理方法において、無水フッ化水素ガス及び少なくとも室温以上に加熱された不活性ガスを共存させたガス状雰囲気で行うことによって、上記の高密度な膜を許容範囲を超えて損なうことなく、且つ、少なくとも1つ以上の上記低密度な膜を選択的に除去することを特徴とする基板表面の処理方法、及び半導体素子向け基板表面の処理方法。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [597140523]

1. 変更年月日 1997年10月 3日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区飯田橋1丁目5番10号  
氏 名 エム・エフエスアイ株式会社